

POLYMER FINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION, SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT, ELECTROCONDUCTIVE FINE PARTICLE

Publication number: JP2000319309

Publication date: 2000-11-21

Inventor: MINAMINO HIROKO; NAGAI YASUHIKO

Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: **H01L21/60; C08F2/44; C08F291/00; G02F1/1339; H01L21/02; C08F2/44; C08F291/00; G02F1/13; (IPC1-7): C08F2/44; C08F291/00; H01L21/60**

- European:

Application number: JP19990125953 19990506

Priority number(s): JP19990125953 19990506

Report a data error here

Abstract of JP2000319309

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain polymer fine particles added with flexibility and good elasticity and useful for spacers for liquid crystal displays and electroconductive fine particles by limiting values of a compressive elasticity modulus, a compressive deformation recovery factor and fracture distortion to specific values. **SOLUTION:** Polymer fine particles are obtained by limiting a compressive elasticity modulus to 10-250 kgf/mm² when 10% of the particle diameters are deformed, a compressive deformation recovery factor to $\geq 30\%$ and fracture distortion to $\geq 30\%$. The aforementioned fine particles are obtained by adding an aqueous emulsion containing ≥ 10 wt.% of a (poly)alkyl glycol group- containing di(meth)acrylate [e.g. polytetramethylene glycol di(meth)acrylate and the like] and an aqueous emulsion of an oil-soluble initiator (e.g. benzoyl peroxide and the like) into water in which polymer seed particles having 1,000-20,000 weight average molecular weight are dispersed, to be absorbed by the polymer seeds and subsequently polymerizing an ethylenic unsaturated monomer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319309

(P2000-319309A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
291/00		291/00	4 J 0 2 6
H 0 1 L 21/60	3 1 1	H 0 1 L 21/60	3 1 1 S 5 F 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-125953

(22) 出願日 平成11年5月6日 (1999.5.6)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 南野 裕子

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 永井 康彦

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体微粒子及びその製造方法、液晶表示素子用スペーサ、導電性微粒子

(57) 【要約】

【課題】 液晶表示素子用スペーサとして用いられた場合には、液晶表示素子の配向制御膜を傷つけて液晶の配向特性の変調を誘起したり、表示画像の質を低下させることがなく、導電性微粒子として用いられた場合には、基板及びその配線を傷つけない柔軟性を有し、且つ適度の圧縮変形性、変形回復性を有し、タッチパネル等の基板間に配置される際に接触面積向上のために粒子を大変形させても破壊せず良好な導電性能を有する重合体微粒子を提供すること。

【解決手段】 粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率 (10%K値) 10~250 kgf/mm²、圧縮変形回復率30%以上、破壊歪み30%以上である重合体微粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率（10%K値） $10 \sim 250 \text{ kg f/cm}^2$ 、圧縮変形回復率30%以上、破壊歪み30%以上であることを特徴とする重合体微粒子。

【請求項2】（ポリ）アルキルグリコール基を有するジ（メタ）アクリレートを含むことを特徴とする重合体微粒子。

【請求項3】平均粒子径 $0.1 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、Cv値25%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の重合体微粒子。

【請求項4】重合体シード粒子を分散した水中に、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート又はポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートを10重量%以上含有するエチレン性不飽和単量体からなる水性エマルジョン及び油溶性開始剤の水性エマルジョンを添加し、重合体シード粒子にエチレン性不飽和単量体及び油溶性開始剤を吸収させた後、エチレン性不飽和単量体を重合する重合体微粒子の製造方法であって、上記重合体シード粒子の重量平均分子量が $1,000 \sim 20,000$ であり、且つ、上記エチレン性不飽和単量体を重合体シード粒子1重量部に対して $10 \sim 500$ 重量部を吸収させることを特徴とする請求項1～3記載の重合体微粒子の製造方法。

【請求項5】請求項1～3記載の重合体微粒子が用いられてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサー。

【請求項6】請求項1～3記載の重合体微粒子の表面に導電層が形成されてなることを特徴とする導電性微粒子。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子用スペーサー、導電性微粒子等に用いられる重合体微粒子に関し、詳しくは、液晶表示素子に用いられるスペーサー、マイクロ素子実装用導電性接着剤、異方導電性接着剤、導電接続構造体等における導電材料、などに用いられる重合体微粒子に関する。

【0001】

【従来の技術】従来より液晶表示素子においては、基板間のギャップを一定に保持するためにスペーサーが配置されている。上記スペーサーは、酸化アルミニウム、二酸化硅素等を含む無機質材料、ベンゾグアナミン、ポリスチレン系ポリマー等を含む有機質材料（合成樹脂材料）などから形成されている。無機質材料からなるスペーサーは、例えば、特開昭63-73225号公報、特開平1-59974号公報等に開示されており、有機質材料（合成樹脂材料）からなるスペーサーは、特開昭60-200228公報、特開平1-293316号公報等に開示されている。

【0002】上記無機質スペーサーを用いて液晶表示素子を作製した場合には、スペーサーが硬過ぎるため両基

板に加圧される際に配向制御膜を傷つけ、傷つけられた部分では液晶配列を所望の状態に保つことができなくなるといった問題があった。

【0003】また、エレクトロニクス実装分野では、一対の微細電極を接続するために、金、銀、ニッケル等の金属粒子とバインダー樹脂とを混合して導電性ペーストを調製し、このペーストを一対の微細電極間に充填することにより微細電極間を接続させることが行われる。しかしながら、このような金属粒子は形状が不均一であり、且つバインダー樹脂に比べて比重が大きいためバインダー樹脂中に均一に分散させることが困難であった。

【0004】これに対して、特開昭59-2815号公報には、粒径が比較的揃ったガラスビーズ、シリカビーズ、グラスファイバー等の粒子の表面に、金属メッキ層を設けて導電性微粒子を作製することが開示されている。ここで、導電性微粒子は、電極間を良好に導通させるという点から、電極表面との接触面積を大きくできることが必要である。このため、必要とされる要求性能としては、重合体微粒子が柔軟で且つ粒子の変形時に破壊しないこと、連続使用に対して粒子の弾性回復が耐えられること等が挙げられる。

【0005】しかしながら、上記公報に開示された導電性微粒子は、中心部分の粒子が硬すぎて、圧縮変形させることが困難であるため、この導電性微粒子を使用して電極間を接続しようとすると、導電性微粒子と電極表面との接触面積が広がらず、接触抵抗を低減させることが困難であった。また、接触面積を広げるために導電性微粒子の圧縮変形量を大きくすると、粒子の歪みが大きくなった時点で粒子破壊が発生するため接続信頼性が低下するという問題があった。

【0006】また、特開昭62-185749号公報及び特開平1-225776号公報には、基材粒子としてポリフェニレンスルフィド粒子やフェノール樹脂粒子等を用いた導電性微粒子が開示されている。しかしながら、このような合成樹脂粒子を基材粒子として用いた導電性微粒子は、圧縮変形後の変形回復性に乏しい。そのため、該導電性微粒子を使用して電極間の接続を行う際に、両電極に作用する圧縮荷重を取り除くと、該導電性微粒子と電極表面との界面にわずかなすき間が形成され、その結果、接触不良を起こすという問題があった。

【0007】また、特公平5-19241号公報には、スチレンを主成分とする軟質な低密度架橋重合体を基材粒子として、その表面に導電性材料を被覆した導電性微粒子が開示されている。このような軟質な基材粒子を用いた導電性微粒子は、荷重を負荷して取り除いた後の圧縮変形回復率が10%以下と小さく、時間経過と共に復元力が低下するため、接着剤に配合して導電性接着剤として使用する場合には、時間経過と共に接続抵抗が大きくなり導電性接着剤としての信頼性に欠けるという問題

があった。

【0008】更に、このような液晶表示用スペーサーや導電性微粒子に使用する重合体微粒子は、粒子径分布が均一な単分散微粒子であることが要求されている。このような微粒子を得る方法としては、例えば、懸濁重合で得られた微粒子を分級により均一な粒子径分布とする方法が古くから知られており、現在でも数多く利用されている。しかしながら、懸濁重合で得られる微粒子は粒子径分布が広く、分級を行っても完全に同じ大きさの微粒子だけを取り出すことは難しく、更に、分級を行い均一な粒子径分布を有する微粒子を得るためには数ヶ月という時間が掛かること、必要な粒子径のみを分級して取るため残りの部分がロスとなり効率が悪いという問題もあった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するために、液晶表示素子用スペーサとして用いられた場合には、液晶表示素子の配向制御膜を傷つけて液晶の配向特性の変調を誘起したり、表示画像の質を低下させることがなく、導電性微粒子として用いられた場合には、基板及びその配線を傷つけない柔軟性を有し、且つ適度の圧縮変形性、変形回復性を有し、タッチパネル等の基板間に配置される際に接触面積向上のために粒子を大変形させても破壊せず良好な導電性能を有する重合体微粒子を提供することにある。

【0010】また、本発明は、上記重合体微粒子が用いられた液晶表示素子用スペーサ、及び、上記重合体微粒子が用いられ、マイクロ素子実装用導電性接着剤、異方導電性接着剤、導電接続構造体等における導電材料として用いられる、優れた接続抵抗及び接続信頼性を有する柔軟な導電性微粒子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の重合体微粒子は、粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率(10%K値)10~250kgf/mm²、圧縮変形回復率30%以上、破壊歪み30%以上の重合体微粒子である。

【0012】上記粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率(以下、10%K値という)が10kgf/mm²未満であると、重合体微粒子の強度が低下し、250kgf/mm²を越えると重合体微粒子の柔軟性が低下するため、10~250kgf/mm²に限定される。

【0013】上記10%K値とは、微小圧縮試験器(島津製作所製PCT-200)を用い、直径50μmのダイヤモンド製円柱の平滑端面で、圧縮硬度0.27g/秒、最大試験荷重10gにて得られた微粒子を圧縮した際の荷重値、圧縮変位等を測定し、下記の式により求められる値である。

【0014】 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$

F:微粒子の10%圧縮変形における荷重値(kg)

S:微粒子の10%圧縮変形における圧縮変位(mm)

R:微粒子の半径(mm)

【0015】上記10%K値は、微粒子の硬さを普遍的且つ定量的に表すものであり、該10%K値を用いることにより、本発明の重合体微粒子の好適な硬さを定量的且つ一義的に表すことが可能となる。

【0016】上記圧縮変形回復率が30%未満であると重合体微粒子の弾力性が低下するため、30%以上に限定される。上記圧縮変形回復率とは、上記試験器にて微粒子を反転荷重値1.0gfまで圧縮した後、逆に荷重を減らして行く時の、荷重値と圧縮変位との関係を測定して得られる値であり、荷重を除く際の終点を原点荷重値0.1gf、負荷及び除負荷における圧縮速度0.029gf/秒として測定され、反転の点までの変位(L1)と反転の点から原点荷重値を取る点までの変位(L2)との比(L2/L1)を%にて表される値である。

【0017】上記破壊歪みが30%未満であると、重合体微粒子の粒子破壊が発生するため30%以上に限定される。上記破壊歪みとは、上記微小圧縮試験器による試験を行い、微粒子が破壊した時点での変形量を定義したものであり、粒子直径(D)と破壊時までの変位量(L)との比(L/D)を%にて表した値である。

【0018】本発明の重合体微粒子の材質は特に限定されず、例えば、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ブタジエン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等が挙げられる。

【0019】中でも、(メタ)アクリル酸エステル樹脂を使用することが好ましい。該(メタ)アクリル酸エステル樹脂に用いられる架橋性単量体は特に限定されず、例えば、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパンジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリル酸エステル誘導体が挙げられる。

【0020】また、上記架橋性単量体として、アルキルグリコール基含有ジ(メタ)アクリレートを使用することも好適である。即ち、アルキルグリコール基含有ジ(メタ)アクリレートとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート；プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート；ポリテトラメ

チレングリコールジ(メタ)アクリレート；ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート；1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート；2, 2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等の2, 2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート；2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシエトキシポリプロポキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】上記アルキルグリコール基含有ジ(メタ)アクリレートの配合量としては、使用する架橋性単量体中5～100重量%が好ましく、より好ましくは40～100重量%である。5重量%未満では重合体微粒子の柔軟性が低下することがある。

【0022】上記架橋性単量体と併用される単量体としては特に限定されず、例えば、上記架橋性単量体と共重可能な重合性不飽和単量体が挙げられる。その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、アロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアрил、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体；トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体；ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、などが挙げられる。

【0023】本発明の重合体微粒子の粒子径(直径)は、0.1 μ m未満では重合体微粒子が凝集し易くなり、5000 μ mを越える重合体微粒子が使用されることはまれであるため、0.1～5000 μ mが好ましく、より好ましくは1～100 μ mである。

【0024】上記粒子径(直径)のC_v値は、25%を越えると得られる導電性微粒子の接続信頼性が低下することがあるため、25%以下であることが好ましい。なお、上記C_v値とは、下記計算式により求められる値のことをいう。

$$C_v \text{ 値}(\%) = (\text{粒子径の標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100$$

00

【0025】本発明において用いられる重合体微粒子の製造方法は特に限定されず、例えば、懸濁重合法、シード重合法等が好適に用いられる。中でも、分級による粒子径分布の均一化という工程を必要としないシード重合法は、生産性が高く好ましい。シード重合法の詳細は、例えば、特公平1-32945号公報に記載されている。

【0026】上記シード重合法の具体的方法としては、例えば、重合体シード粒子を分散した水中に、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等を10重量%以上含有するエチレン性不飽和単量体からなる水性エマルジョンと、油溶性開始剤の水性エマルジョンとを添加し、重合体シード粒子にエチレン性不飽和単量体及び油溶性開始剤を吸収させた後、エチレン性不飽和単量体を重合する方法が挙げられる。

【0027】上記重合体シード粒子の重量平均分子量は1,000～20,000が好ましく、上記エチレン性不飽和単量体は、重合体シード粒子1重量部に対して10～500重量部を吸収させることが好ましい。

【0028】上記重合体微粒子の製造において用いられるラジカル重合開始剤としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物、アゾ系化合物、等が好適に用いられる。上記有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド及びその誘導体、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ- α -ブチルパーオキサイド、 α -ブチルパーオキサイド、 α -ブチルパーオキシビバレート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、 α -ブチルパーオキシオクトエート、 α -ブチルパーオキシアセテート、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、 α -ブチル-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。

【0029】上記アゾ系化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物が挙げられる。

【0030】上記ラジカル重合開始剤の配合量は、通常、重合性単量体100重量部に対して、0.1～15重量部が好ましい。

【0031】上記重合体微粒子の重合に際しては、必要に応じて、界面活性剤、分散安定剤等を用いることもできる。上記界面活性剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系等の界面活性剤が使用される。

【0032】上記分散安定剤としては、通常、媒体に可溶の高分子が用いられ、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリメタクリル

酸ナトリウム等の水溶性高分子、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、ケイソウ土、金属酸化物粉末等が挙げられる。

【0033】上記分散安定剤の配合量は、重合性単量体100重量部に対して0.01～20重量部が好ましい。これらは、単独で用いられてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

【0034】本発明の液晶表示素子用スペーサは、上記重合体微粒子をそのまま用いるか、又は、重合体微粒子の表面を有機物質にて被覆したり、表面に有機物質等を結合させたり、表面を改質させたりすること等により得られる。

【0035】本発明の導電性微粒子は、上記重合体微粒子を基材粒子として、その表面が導電材料で被覆され導電層が形成されることにより得られる。上記導電層に使用される金属としては特に限定されず、例えば、ニッケル、金、銀、銅、コバルト、錫、インジウム、ITO、及びこれらを主成分とする合金等が挙げられる。

【0036】上記基材粒子の表面に金属層を形成する方法としては特に限定されず、例えば、無電解メッキによる方法、金属微粉を単独又はバインダーに混ぜ合わせて得られるペーストをコーティングする方法、真空蒸着、イオンプレーティング、イオンスパッタリング等の物理的蒸着方法などが挙げられる。

【0037】上記無電解メッキ法としては、例えば、金置換メッキ法が挙げられる。上記金置換メッキ法の作業工程は、エッチング工程、アクチベーション工程、化学ニッケルメッキ工程及び金置換メッキ工程に分けられる。上記エッチング工程は、基材粒子の表面に触媒を付着させるための凹凸を形成させる工程であり、エッチング液としては、例えば、カセイソーダ水溶液、濃塩酸、濃硫酸、無水クロム酸等が挙げられる。

【0038】上記アクチベーション工程は、エッチングされた微粒子の表面に触媒層を形成させると共に、この触媒層を活性化させるための工程である。即ち、微粒子の表面のPd²⁺及びSn²⁺を含む触媒層を濃硫酸又は濃塩酸で処理しPd²⁺の金属化を行い、金属化されたパラジウムは、カセイソーダ濃厚溶液等のパラジウム活性剤により活性化されて増感される。触媒層の活性化により後述の化学ニッケルメッキ工程における金属ニッケルの析出が促進される。

【0039】上記化学ニッケルメッキ工程は、触媒層が形成された基材粒子の表面に、更に金属ニッケル層を形成させる工程であり、例えば、塩化ニッケルを次亜リン酸ナトリウムによって還元し、ニッケルを基材粒子の表面に析出させる。

【0040】上記金置換メッキ工程は、上記ニッケルにより被覆された微粒子を金シアン化カリウム溶液の中に入れ、昇温させながらニッケルを溶出させ、基材粒子表面

に金を析出させる工程である。

【0041】本発明の導電性微粒子における導電層の厚みは0.02～5μmが好ましい。導電層の厚みが0.02μm未満であると、所望の導電性が得られにくく、5μmを越えると導電性微粒子を一對の電極間に挟んで両電極を加圧する際に、導電性微粒子の柔軟性が有効に発現されにくくなり、導電性微粒子同士の凝集が起こり易くなる。

【0042】

【発明の実施の形態】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0043】実施例1

(シード粒子の合成) ポリビニルピロリドン(重量平均分子量(Mw)3万)1.2重量部、エアロゾルOT(和光純薬社製)0.57重量部及びアゾビスメチルバレロニトリル1.43重量部を、メタノール74重量部及び水10重量部に溶解させた溶液を窒素気流下で攪拌しながら、スチレン18.1重量部及びα-メチルスチレン1.9重量部を投入した後60℃に昇温して24時間重合を行いシード粒子を得た。得られたシード粒子は、重量平均分子量(Mw)15000、平均粒径2.0μmであった。

【0044】(重合体微粒子の合成) 上記シード粒子5重量部にイオン交換水200重量部とラウリル硫酸ナトリウム0.13重量部を加え均一に分散させた後、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート(PTMGA)80重量部、イソアミルアクリレート20重量部及び過酸化ベンゾイル3重量部を混合してホモジナイザーで分散させ、0.2μmに微分散乳化した。得られた乳化液をシード粒子の分散液に加え、25℃、100rpmの回転数で12時間攪拌してシード粒子に吸収させた。この分散液にポリビニルアルコールの3重量%水溶液を100重量部加えた後、窒素気流下、80℃で12時間重合を行った。得られた分散液から遠心分離により取り出し、熱水及びアセトンで分散剤を完全に洗浄した後乾燥し、重合体微粒子を得た。

【0045】(導電性微粒子の製造) 得られた重合体微粒子の表面を水酸化ナトリウムによりエッチングし、無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。

【0046】(重合体微粒子及び導電性微粒子の評価) 上記得られた重合体微粒子について、10%K値及び圧縮変形回復率を測定した。また、得られた導電性微粒子をボールミルに入れ、6時間解砕後の金属層のはがれ状態を走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。得られた結果を表1に示した。

【0047】実施例2

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート(PTMGA)80重量部及びイソ

アミルアクリレート20重量部の代わりに、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 50重量部及びイソオクチルアクリレート50重量部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0048】実施例3

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、NKエステルAPG700 (新中村化学社製) 60重量部及びベンタエリスリトールトリアクリレート40重量部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0049】実施例4

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、NKエステルAPG700 (新中村化学社製) 80重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート20重量部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0050】実施例5

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、NKエステルAPG700 (新中村化学社製) 100重量部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0051】実施例6

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、NKエステルAPG400 (新中村化学社製) 100重量部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0052】実施例7

セパラブルフラスコにて、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部に重合開始剤として酸化ベンゾイル1.3重量部を均一に混合し、これにポリビニルアルコール(ク

ラレ社製)の3%水溶液20重量部、ドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を加えてよく攪拌した後、イオン交換水140重量部を加えた。この溶液を攪拌しながら窒素気流下80℃で15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い平均粒径5 μ mの重合体微粒子を得た。得られた重合体微粒子を用いて導電性微粒子を作製し、該重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0053】実施例8

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート15重量部及びイソオクチルアクリレート5重量部の代わりに、NKエステルAPG400を18重量部及びイソアミルアクリレートを2重量部用いた以外は実施例7と同様にして平均粒径5 μ mの重合体微粒子を得た。得られた重合体微粒子を用いて導電性微粒子を作製し、該重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0054】実施例9

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート15重量部及びイソオクチルアクリレート5重量部の代わりに、NKエステルAPG700を20重量部用いた以外は実施例7と同様にして平均粒径5 μ mの重合体微粒子を得た。得られた重合体微粒子を用いて導電性微粒子を作製し、該重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0055】比較例1

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、ジビニルベンゼン100重量部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0056】比較例2

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、イソオクチルアクリレート100重量部を用いた以外は実施例1と同様にを行い重合体微粒子を得たが、洗浄段階でアセトンに溶解したため評価できなかった。

【0057】比較例3

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、ジビニルベンゼン80重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート20重量部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0058】比較例4

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、1, 9-ノナンジオールジアクリレート100重量部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体微粒子を得たが、表面に小粒子が多く付着していた。得られた重合体微粒子を用いて導電性微粒子を作製し、該得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0059】比較例5

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、ライトアクリレート14EG-A (共栄社化学社製) 100重量部を用いた以外は実施例1と同様に行い重合体微粒子を得たが、使用した単量体が水溶性のため、乳化できなかった。

【0060】比較例6

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート15重量部及びイソオクチルアクリレート5重量部の代わりに、ジビニルベンゼン20重量部を用いた以外は実施例7と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0061】比較例7

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート15重量部及びイソオクチルアクリレート5重量部の代わりに、1, 9-ノナンジオールジアクリレート20重量部を用いた以外は実施例7と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0062】

【表1】

		K値 (kg/mm ²)	回復率 (%)	破壊歪み (%)	平均粒子径 (μm)	Cv値 (%)	メッキ 状態
実施例	1	210	62	40	5.2	4.2	良好
	2	155	55	51	5.3	4.1	良好
	3	221	62	65	5.4	4.3	良好
	4	215	62	50	5.2	4.0	良好
	5	27	65	破壊せず 組成変形 のみ	5.3	4.1	良好
	6	181	62	35	5.2	4.2	良好
	7	220	61	48	5.1	5.9	良好
	8	165	60	38	5.1	5.6	良好
	9	25	65	破壊せず 組成変形 のみ	5.0	5.7	良好
比較例	1	590	58	53	5.2	4.4	良好
	2	—	—	—	—	—	—
	3	590	58	55	5.2	4.2	良好
	4	310	56	48	5.2	4.9	不良
	5	—	—	—	—	—	—
	6	590	58	54	5.1	5.8	良好
	7	312	55	47	5.1	5.7	良好

【0063】

【発明の効果】本発明の重合体微粒子は、粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率(10%K値)10~250kgf/mm²、圧縮変形回復率30%以上、破壊歪み30%以上であるので、液晶表示素子用スペーサとして用いられた場合には、液晶表示素子の配向制御膜を傷つけて液晶の配向特性の変調を誘起したり、表示画

像の質を低下させることがなく、導電性微粒子として用いられた場合には、基板及びその配線を傷つけない柔軟性を有し、且つ適度の圧縮変形性、変形回復性を有し、タッチパネル等の基板間に配置される際に接触面積向上のために粒子を大変形させても破壊せず優れた接続抵抗及び接続信頼性を有する。

【0064】また、本発明の重合体微粒子は、該重合体

微粒子中に、主鎖の柔らかい(ポリ)アルキルグリコール基を含有することにより柔軟性が付与され、更に、その架橋密度を必要に応じて調整されることにより良好な弾力性が付与されるため、液晶表示用スペーサ、導電性微粒子、等として好適に用いられる。

【0065】なお、上記重合体微粒子が用いられてなる

液晶表示素子用スペーサ及び導電性微粒子もまた本発明の一つである。更に、上記液晶表示素子用スペーサは液晶表示素子に、導電性微粒子はマイクロ素子実装用導電性接着剤、異方導電性接着剤、導電接続構造体等における導電材料に、それぞれ好適に用いられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA05 AA08 PA04 PA07 PA09
PA10 PA13 PA53 PA54 PA64
PA65 PA66 PA67 PA69 PA74
PA84 PA85 PA86 PA88 PA90
PA95 PA96 PA97 PA98 PB06
PB40 PC07 PC08
4J026 AA11 AA12 AA13 AA17 AA25
AA26 AA45 AA68 AB01 AB02
AB04 AB08 AB14 AB15 AB18
AB19 AB28 AB34 AB40 AC33
BA05 BA06 BA10 BA20 BA22
BA27 BA28 BA31 BA40 BA46
BA47 CA10 DA04 DB04 DB12
DB13 EA06 FA02 FA04 FA07
FA09 GA01 GA02
5F044 LL07 LL09

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319309

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
C08F291/00
H01L 21/60

(21)Application number : 11-125953

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.05.1999

(72)Inventor : MINAMINO HIROKO
NAGAI YASUHIKO(54) POLYMER FINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION, SPACER FOR LIQUID CRYSTAL
DISPLAY ELEMENT, ELECTROCONDUCTIVE FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain polymer fine particles added with flexibility and good elasticity and useful for spacers for liquid crystal displays and electroconductive fine particles by limiting values of a compressive elasticity modulus, a compressive deformation recovery factor and fracture distortion to specific values.

SOLUTION: Polymer fine particles are obtained by limiting a compressive elasticity modulus to 10-250 kgf/mm² when 10% of the particle diameters are deformed, a compressive deformation recovery factor to $\geq 30\%$ and fracture distortion to $\geq 30\%$. The aforementioned fine particles are obtained by adding an aqueous emulsion containing ≥ 10 wt.% of a (poly)alkyl glycol group-containing di(meth)acrylate [e.g. polytetramethylene glycol di(meth)acrylate and the like] and an aqueous emulsion of an oil-soluble initiator (e.g. benzoyl peroxide and the like) into water in which polymer seed particles having 1,000-20,000 weight average molecular weight are dispersed, to be absorbed by the polymer seeds and subsequently polymerizing an ethylenic unsaturated monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3739232

[Date of registration] 11.11.2005

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

- [Claim(s)]
- [Claim 1] 2 and 30% or more of compression-set recovery factors with a compressibility [when 10% of a particle diameter displaces] (10% K value) of ten to 250 kgf/mm, the polymer particle characterized by being 30% or more of destructive distortion.
- [Claim 2] (Por) The polymer particle characterized by containing the di(meth)acrylate which has an alkyl glycol radical.
- [Claim 3] The polymer particle according to claim 1 or 2 characterized by being the mean particle diameter of 0.1-5000 micrometers, and 25% or less of Cv values.
- [Claim 4] To underwater [which distributed the polymer seed particle] The aqueous emulsion which consists of an ethylenic unsaturated monomer which contains polytetramethylene GURIKORUJ (meta) acrylate or Pori propyleneglycol di(meth) acrylate 10% of the weight or more, and the aqueous emulsion of an oil solubility initiator are added. After making a polymer seed particle absorb an ethylenic unsaturated monomer and an oil solubility initiator, it is the manufacture approach of the polymer particle which carries out the polymerization of the ethylenic unsaturated monomer. The manufacture approach of the polymer particle according to claim 1 to 3 which the weight average molecular weight of the above-mentioned polymer seed particle is 1, 000-20, and 000, and is characterized by making the 10 - 500 weight section absorb the above-mentioned ethylenic unsaturated monomer to the polymer seed particle 1 weight section.
- [Claim 5] The spacer for liquid crystal display components characterized by coming to use a polymer particle according to claim 1 to 3.
- [Claim 6] The conductive particle characterized by coming to form a conductive layer in the front face of a polymer particle according to claim 1 to 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] This invention relates to the polymer particle used for the electrical conducting material in the spacer and the electroconductive glue for microelement mounting which are used for a liquid crystal display component, anisotropic conductive adhesives, the conductive connection structure, etc. in detail about the polymer particle used for the spacer for liquid crystal display components, a conductive particle, etc.

[0001]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the liquid crystal display component, in order to hold the gap between substrates uniformly, the spacer is arranged. The above-mentioned spacer is formed from the organic ingredient (synthetic-resin ingredient) containing the minerals ingredient containing an aluminum oxide, diacid-ized silicon, etc., benzoguanamine, a polystyrene system polymer, etc. The spacer which consists of a minerals ingredient is indicated by JP.63-73225.A, JP.1-59974.A, etc., and the spacer which consists of an organic ingredient (synthetic-resin ingredient) is indicated by a JP.60-200228.A official report, JP.1-293316.A, etc.

[0002] Since the spacer is too hard, when a liquid crystal display component was produced using the above-mentioned minerals spacer, and being pressurized by both substrates, the orientation control film was damaged and there was a problem of it becoming impossible to maintain at the condition of a request of a liquid crystal array in the damaged part.

[0003] Moreover, in the electronics mounting field, in order to connect the detailed electrode of a pair, metal particles and binder resin, such as gold, silver, and nickel, are mixed, a conductive paste is prepared, and connecting detailed inter-electrode is performed by filling up detailed inter-electrode [of a pair] with this paste. However, the configuration of metal particles [such] was uneven, and it was difficult to distribute homogeneity in binder resin compared with binder resin, since specific gravity is large.

[0004] On the other hand, it is indicated by JP.59-2815.A that particle size prepares a metal deposit in the front face of particles, such as a glass bead to which were comparatively equal, a silica bead, and glass fiber, and produces a conductive particle. Here, a conductive particle needs to be able to enlarge a touch area with an electrode surface from the point of making it flow through inter-electrode good. For this reason, as a military requirement needed, a polymer particle is flexible and it is mentioned not destroying at the time of deformation of a particle, that the elastic recovery of a particle can bear to continuous duty, etc.

[0005] However, its particle for a core was too hard, and since it was difficult to carry out a compression set, when the conductive particle indicated by the above-mentioned official report tended to connect inter-electrode using this conductive particle, it was difficult [particle] for the touch area of a conductive particle and an electrode surface not to spread, but to reduce contact resistance. Moreover, in order to extend a touch area, when compression deformation of a conductive particle was enlarged, since particle destruction occurred when distortion of a particle becomes large, there was a problem that connection dependability fell.

[0006] Moreover, the conductive particle which used the polyphenylene sulfide particle, the phenol resin particle, etc. as a base material particle is indicated by JP.62-185749.A and JP.1-225776.A. However, the conductive particle using such a synthetic-resin particle as a base

material particle is lacking in the deformation recoverability after a compression set. Therefore, when making inter-electrode connection using this conductive particle and the compressive load which acts on two electrodes was removed, few crevices were formed in the interface of this conductive particle and an electrode surface, consequently there was a problem of starting a poor contact.

[0007] Moreover, the conductive particle which covered the conductive ingredient on the front face is indicated by JP.5-19241.B by making into a base material particle the elasticity low consistency cross linked polymer which uses styrene as a principal component. The conductive particle using such an elasticity base material particle had the compression-set recovery factor as small as 10% or less after carrying out the load of the load and removing it, and since stability declines with time amount progress, when blending with adhesives and using it as electroconductive glue, it had the problem that connection resistance became large and lacked in the dependability as electroconductive glue with time amount progress.

[0008] Furthermore, it is required that the polymer particle used for such a spacer for liquid crystal displays or a conductive particle should be a mono dispersion particle with uniform particle size distribution. The approach of making the particle obtained by the suspension polymerization uniform particle size distribution by the classification as an approach of obtaining such a particle, for example is learned for many years, and current [many] are used. However, taking out only the particle of the completely same magnitude, even if the particle obtained by the suspension polymerization has large particle size distribution and it performs a classification also had the problem that it is difficult, and the remaining part served as a loss and effectiveness was still worse in order to classify and take only that it takes the time amount of several months in order to obtain the particle which performs a classification and has uniform particle size distribution, and required particle diameter.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order that this invention may solve the above-mentioned problem, when it is used as a spacer for liquid crystal display components When the orientation control film of a liquid crystal display component was damaged, and induction of the modulation of the orientation property of liquid crystal was carried out, or the quality of a display image is not reduced and it is used as a conductive particle It is in offering the polymer particle which has the flexibility which does not damage a substrate and its wiring, and has moderate compression deformans and deformation recoverability, does not break even if it carries out the form of the particle very much for the improvement in a touch area, in case it is arranged among substrates, such as a touch panel, but has good conductive ability.

[0010] Moreover, this invention is to offer the flexible conductive particle which has the outstanding connection resistance which the spacer for liquid crystal display components with which the above-mentioned polymer particle was used, and the above-mentioned polymer particle are used, and is used as an electrical conducting material in the electroconductive glue for microelement mounting, anisotropic conductive adhesives, the conductive connection structure, etc., and connection dependability.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The polymer particles of this invention are 2 and 30% or more of compression-set recovery factors with a compressibility [when 10% of a particle diameter displaces] (10% K value) of ten to 250 kgf/mm, and a polymer particle of 30% or more of destructive distortion.

[0012] Compressibility (henceforth K value 10%) when 10% of the above-mentioned particle diameter displaces is 2 10 kgf(s)/mm. The reinforcement of a polymer particle falls that it is the following, and it is 2 250 kgf/mm. Since the flexibility of a polymer particle will fall if it exceeds, it is 2 ten to 250 kgf/mm. It is limited.

[0013] the load value at the time of compressing the particle which above-mentioned 10% K value is the smooth end face of the cylinder made from a diamond with a diameter of 50 micrometers using a minute compression test machine (Shimadzu PCT- 200), and was obtained in the compression degree of hardness of 0.27g/second, and the 10g of the maximum test loads, and compression -- it is the value which measures a variation rate etc. and is calculated by the

following formula.

[0014] $R-1 [K = (3/\sqrt{2}) \text{ and } F-S-3/2 \text{ and } 1/2F]$: The load value in 10% compression set of a particle (kg)

S: the compression in 10% compression set of a particle --- a variation rate (mm)

R: The radius of a particle (mm)

[0015] Above-mentioned 10% K value becomes possible [expressing the suitable hardness of the polymer particle of this invention quantitatively and uniquely] by expressing the hardness of a particle universally and quantitatively and using K value this 10%.

[0016] Since the resiliency of a polymer particle declines that the above-mentioned

compression-set recovery factor is less than 30%, it is limited to 30% or more. After compressing a particle to reversal load value 1.0gf with the above-mentioned tester with the above-mentioned compression-set recovery factor. Conversely, it is the value which measures relation

with compression displacement as the load value when reducing a load and going, and is

acquired. It is the value which is measured as compression velocity 0.029gf/the second at the

time of removing a load, and is expressed with % in the ratio (L2/L1) of the variation rate (L1) to the point of reversal, and the variation rate (L2) to the point of taking a zero load value from the point of reversal. [in / for a terminal point / zero load value 0.1gf, a load, and *****]

[0017] Since particle destruction of a polymer particle occurs that the above-mentioned

destructive distortion is less than 30%, it is limited to 30% or more. The above-mentioned

destructive distortion is the value which performed the trial with the above-mentioned minute

compression test machine, defined the deformation in the time of a particle breaking, and expressed the ratio (ratio of length to diameter) with the amount of displacement (L) of the time of a particle diameter (D) and destruction with %.

[0018] Especially the quality of the material of the polymer particle of this invention is not limited, for example, urethane resin, an unsaturated polyester resin, acrylic ester (meta) resin,

polyethylene, polypropylene, a polyvinyl chloride, polystyrene, polytetrafluoroethylene, butadiene

resins, an epoxy resin, phenol resin, melamine resin, the poly methyl pentene, polystyrene,

polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, a polyamide, polyimide, polysulfone,

polyphenylene oxide, polyacetal, etc. are mentioned.

[0019] Especially, it is desirable to use acrylic ester (meta) resin, especially the cross-linking

monomer used for ** (meta) acrylic ester resin is limited --- not having --- for example, 1,8-

hexanediol di(meth)acrylate, 1, 9-nonane JIORUJI (meta) acrylate, dimethylol tricyclodecane

diacrylate, and 2-hydroxy --- JI (meta) acrylic ester derivatives, such as 1-acryloxy-3-metha-

KURIKISHI pro pansy (meta) acrylate, are mentioned.

[0020] Moreover, it is also suitable as the above-mentioned cross-linking monomer to use alkyl

glycol radical content di(meth)acrylate. Namely, it is not limited especially as alkyl glycol radical

content di(meth)acrylate. For example Ethylene GURIKORUJI Polyethylene GURIKORUJI, such

as acrylate (Meta) (Meta) acrylate; --- Pori propyleneglycol di(meth) acrylate [such as

propyleneglycol di(meth) acrylate,]; --- polytetramethylene GURIKORUJI (meta) acrylate; ---

neopentyl-glycol-di(meth)acrylate; --- 1 --- 3-butylene glycol di(meth)acrylate; 2, 2-screw [4-

A phenyl] pro pansy (Meta-chestnut ROKISHI ethoxy) 2, such as acrylate, and 2-screw [4-

(meta-KURIKISHI poly ethoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate; 2 and 2-hydrogenation

screw [4-(acryloxy poly ethoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate, (Meta) 2 and 2-screw [4-

(acryloxy ethoxy poly propoxy) phenyl] pro pansy (meta) acrylate etc. is mentioned.

[0021] As loadings of the above-mentioned alkyl glycol radical content di(meth)acrylate, among

the cross-linking monomer to be used, 5 - 100 % of the weight is desirable, and is 40 - 100 % of

the weight more preferably. The flexibility of a polymer particle may fall at less than 5 % of the

weight.

[0022] It is not limited especially as the above-mentioned cross-linking monomer and a monomer

used together, for example, the above-mentioned cross-linking monomer and a copolymerizable

polymerization nature partial saturation monomer are mentioned. As the example, styrene, alpha

methyl styrene, p-methyl styrene. Styrene derivative: vinyl chlorides, such as p-chloro styrene

and chloromethyl styrene; Vinyl acetate, vinyl ester [such as propionic-acid vinyl,]; ---

unsaturated nitrile [such as acrylonitrile]; --- a butadiene --- Conjugated dienes, such as an

isoprene; (meta) A methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), (Meta) Butyl acrylate, acrylic acid 2 (meta) --- Ethylhexyl, Acrylic-acid stearyl, ethylene glycol (meta) acrylate, (Meta) Trifluoroethyl (meta) acrylate, pentafluoro propyl (meta) acrylate, Acrylic ester (meta) derivatives, such as cyclohexyl (meta) acrylate; TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, Tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, tetramethylol propane tetrapod (meta) acrylate, diallyl phthalate and its isomer; --- triallyl isocyanurate and its derivative; --- pen TAERISURITORORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0023] Since it is rare that the polymer particle which a polymer particle becomes easy to condense the particle diameter (diameter) of the polymer particle of this invention is less than 0.1 micrometers, and exceeds 5000 micrometers is used, 0.1-5000 micrometers is desirable and is 1-100 micrometers more preferably.

[0024] Since the connection dependability of the conductive particle which will be obtained if 25% is exceeded may fall, as for the Cv value of the above-mentioned particle diameter (diameter), it is desirable that it is 25% or less. In addition, the above-mentioned Cv value means the value calculated by the following formula.

$Cv \text{ value (\%)} = (\text{standard deviation/mean particle diameter of particle diameter}) \times 100 [0025]$

Especially the manufacture approach of a polymer particle used in this invention is not limited, for example, a suspension-polymerization method, a seed polymerization method, etc. are used suitably. The seed polymerization method which does not need the process of equalization of the particle size distribution by the classification especially has highly desirable productivity. The detail of a seed polymerization method is indicated by JP.1-32945B.

[0026] After adding the aqosity emulsion which consists of an ethylenic unsaturated monomer which contains polytetramethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Pori propyleneglycol di(meth) acrylate, etc. 10% of the weight or more, and the aqosity emulsion of an oil solubility initiator to underwater [which distributed the polymer seed particle] and making it absorb an ethylenic unsaturated monomer and an oil solubility initiator to a polymer seed particle as the concrete approach of the describing [above] seed polymerization method for example, the approach of carrying out the polymerization of the ethylenic unsaturated monomer is mentioned.

[0027] As for the weight average molecular weight of the above-mentioned polymer seed particle, 1, 000-20, and 000 are desirable, and, as for the above-mentioned ethylenic unsaturated monomer, it is desirable to make the 10 - 500 weight section absorb to the polymer seed particle 1 weight section.

[0028] It is not limited especially as a radical polymerization initiator used in manufacture of the above-mentioned polymer particle, for example, organic peroxide, an azo compound, etc. are used suitably. As the above-mentioned organic peroxide, benzoyl peroxide and its derivative, lauroyl peroxide, acetyl peroxide, dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide, t-butyl peroxide, t-butyl par OKISHIBIBA rate, t-butyl peroxybenzoate, t-butyl peroxyoctoate, t-butyl peroxyacetate, t-butylperoxy iso butyrate, t-BUCHIRU 2-ethylhexanoate, etc. are mentioned, for example.

[0029] As the above-mentioned azo compound, azo compounds, such as azobisisobutyronitril, azobis cyclohexa carbonitrile, and azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), are mentioned, for example.

[0030] The loadings of the above-mentioned radical polymerization initiator usually have

desirable 0.1 - 15 weight section to the polymerization nature monomer 100 weight section.

[0031] On the occasion of the polymerization of the above-mentioned polymer particle, a surfactant, a distributed stabilizer, etc. can also be used if needed. As the above-mentioned surface active agent, surface active agents, such as an anion system, a cation system, and the Nonion system, are used, for example.

[0032] As the above-mentioned distributed stabilizer, a meltable giant molecule is usually used

for a medium, for example, water soluble polymers, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl

pyrrolidone, methyl cellulose, ethyl cellulose, polyacrylic acid, polyacrylamide, polyethylene oxide,

starch, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and polymethacrylic acid sodium, a

barium sulfate, a calcium sulfate, an aluminum sulfate, a calcium carbonate, calcium phosphate,

talc, clay, the diatom earth, metallic-oxide powder, etc. are mentioned.

[0033] The loadings of the above-mentioned distributed stabilizer have desirable 0.01 - 20

weight section to the polymerization nature monomer 100 weight section. These may be used independently and may be used together two or more kinds.

[0034] Using the above-mentioned polymer particle as it is, cover the front face of a polymer particle with an organic substance, an organic substance etc. is combined with a front face, or the spacer for liquid crystal display components of this invention is obtained by ***** to which reforming of the front face is carried out.

[0035] The conductive particle of this invention is obtained by making the above-mentioned polymer particle into a base material particle by covering the front face with an electrical conducting material, and forming a conductive layer. The alloy which is not limited especially as a metal used for the above-mentioned conductive layer, for example, makes a principal component nickel, gold, silver, copper, cobalt, tin, an indium, ITO, and these is mentioned.

[0036] It is not limited especially as an approach of forming a metal layer in the front face of the above-mentioned base material particle, for example, the physical vacuum evaporation approaches, such as independent or the approach of coating the paste which mixes a binder and is obtained, vacuum deposition, ion plating, and ion sputtering, etc. are mentioned in the approach by electroless deposition, and metal fines.

[0037] As a describing [above] electroless deposition method, golden permutation plating is mentioned, for example. The routing of the above-mentioned golden permutation plating is divided into an etching process, an AKUCHIBESHON process, a chemistry nickel-plating process, and a golden permutation plating process. The above-mentioned etching process is a process which makes the irregularity for making a catalyst adhere form in the front face of a base material particle, and a caustic soda water solution, concentrated hydrochloric acid, concentrated sulfuric acid, a chromic anhydride, etc. are mentioned as an etching reagent, for example.

[0038] The above-mentioned AKUCHIBESHON process is a process for activating this catalyst bed while making a catalyst bed form in the front face of the etched particle. That is, the catalyst bed containing surface Pd^{2+} and surface Sn^{2+} of a particle is processed by concentrated sulfuric acid or concentrated hydrochloric acid, Pd^{2+} is metalized, it activates with palladium activators, such as a caustic soda thick solution, and sensitization of the metalized palladium is carried out. A deposit of the metal nickel in the below-mentioned chemistry nickel-plating process is promoted by activation of a catalyst bed.

[0039] The above-mentioned chemistry nickel-plating process is a process which makes a metal nickel layer form in the front face of a base material particle in which the catalyst bed was formed further, for example, returns a nickel chloride by sodium hypophosphite, and deposits nickel on the front face of a base material particle.

[0040] The above-mentioned golden permutation plating process is a process which carries out elution of the nickel while the particle covered with the above-mentioned nickel is put into a golden potassium-cyanide solution and carries out a temperature up, and deposits gold on a base material particle front face.

[0041] The thickness of the conductive layer in the conductive particle of this invention has desirable 0.02-5 micrometers. If desired conductivity is it hard to be acquired that the thickness of a conductive layer is less than 0.02 micrometers and 5 micrometers is exceeded, in case two electrodes will be pressurized on both sides of a conductive particle inter-electrode [of a pair], the flexibility of a conductive particle becomes that it is hard to be discovered effectively, and condensation of conductive particles becomes easy to take place.

[0042] [Embodiment of the Invention] Although an example is hung up over below and this invention is further explained to a detail, this invention is not limited only to these examples.

[0043] Stirring the solution made to dissolve the example 1 (composition of seed particle) polyvinyl-pyrrolidone (weight average molecular weight 30,000 (Mw)) 1.2 weight section, the aerosol OT(Wako Pure Chem make) 0.57 weight section, and the azobismethylvaleronitrile 1.43 weight section in the methanol 74 weight section and the water 10 weight section under a nitrogen air current, after supplying the styrene 18.1 weight section and the alpha-methylstyrene 1.9 weight section, the temperature up was carried out to 80 degrees C, the

polymerization was performed for 24 hours, and the seed particle was obtained. The obtained seed particle was 2.0 micrometers in weight average molecular weight (Mw) 15000 and mean particle diameter.

[0044] (Composition of a polymer particle) After adding the ion-exchange-water 200 weight section and the sodium-lauryl-sulfate 0.13 weight section to the above-mentioned seed particle 5 weight section and distributing homogeneity, mixed the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section, the isoamyl acrylate 20 weight section, and the benzoyl-peroxide 3 weight section, the homogenizer was made to distribute, and micro-disperse emulsification was carried out at 0.2 micrometers. The obtained emulsified liquid was added to the dispersion liquid of a seed particle, it stirred at the rotational frequency of 25 degrees C and 100rpm for 12 hours, and the seed particle was made to absorb. The polymerization was performed for the 3-% of the weight water solution of polyvinyl alcohol to these dispersion liquid at 80 degrees C under the nitrogen air current after 100 weight ***** for 12 hours. It took out from the obtained dispersion liquid according to centrifugal separation, after hot water and an acetone washed the dispersant completely, it dried, and the polymer particle was obtained.

[0045] (Manufacture of a conductive particle) After etching the front face of the obtained polymer particle by the sodium hydroxide and performing electroless nickel plating, the conductive particle in which the nickel-gold plate layer was formed of the golden substitution reaction was obtained.

[0046] (Evaluation of a polymer particle and a conductive particle) About the polymer particle obtained the account of a top, K value and a compression-set recovery factor were measured 10%. Moreover, the obtained conductive particle was put into the ball mill, and the peeling condition of the metal layer after a 8-hour crack was observed with the scanning electron microscope (SEM). The obtained result was shown in Table 1.

[0047] Instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of an example duplex coalesce particle, and the isoamyl acrylate 20 weight section, except having used the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 50 weight section and the iso octyl acrylate 50 weight section, like the example 1, the polymer particle and the conductive particle were obtained, and were evaluated like the example 1 about the polymer particle and the conductive particle which were obtained, and the result was shown in Table 1.

[0048] Instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of an example 3 polymer particle, and the isoamyl acrylate 20 weight section A polymer particle and a conductive particle are obtained like an example 1 except having used the NK ester APG700 (new Nakamura chemistry company make) 60 weight section and the pentaerythritol thoria chestnut rate 40 weight section. It evaluated like the example 1 about the polymer particle and the conductive particle which were obtained, and the result was shown in Table 1.

[0049] Instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of an example 4 polymer particle, and the isoamyl acrylate 20 weight section, except having used the NK ester APG700 (new Nakamura chemistry company make) 80 weight section and the trimethylolpropane triacrylate 20 weight section, like the example 1, the polymer particle and the conductive particle were obtained, and were evaluated like the example 1 about the polymer particle and the conductive particle which were obtained, and the result was shown in Table 1.

[0050] Instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of an example 5 polymer particle, and the isoamyl acrylate 20 weight section, except having used the NK ester APG700 (new Nakamura chemistry company make) 100 weight section, like the example 1, the polymer particle and the conductive particle were obtained, and were evaluated like the example 1 about the polymer particle and the conductive particle which were obtained, and the result was shown in Table 1.

[0051] Instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of an example 6 polymer particle, and the isoamyl acrylate 20 weight section, except having used the NK ester APG400 (new Nakamura chemistry company make) 100 weight section, like the example 1, the polymer particle and the conductive particle were obtained, and were

evaluated like the example 1 about the polymer particle and the conductive particle which were obtained, and the result was shown in Table 1.

[0052] After having mixed the oxidation benzoyl 1.3 weight section to homogeneity as a polymerization initiator at the polytetramethylene glycol diacrylate 15 weight section and the iso octyl acrylate 5 weight section, adding the 3% water-solution 20 weight section of polyvinyl alcohol (Kuraray Co., Ltd. make), and the sodium-dodecyl-sulfate 0.5 weight section to this and stirring with example 7 separable flask, the ion-exchange-water 140 weight section was added.

The reaction was performed at 80 degrees C under the nitrogen air current for 15 hours, stirring this solution. Hot water and an acetone performed classification actuation after washing for the obtained particle, and the polymer particle with a mean particle diameter of 5 micrometers was obtained. The conductive particle was produced using the obtained polymer particle, it evaluated like the example 1 about this polymer particle and the conductive particle, and the result was shown in Table 1.

[0053] Instead of the example 8 polytetramethylene glycol diacrylate 15 weight section and the iso octyl acrylate 5 weight section, the polymer particle with a mean particle diameter of 5 micrometers was obtained [NK ester APG 400] for 18 weight sections and isoamyl acrylate like the example 7 except **** for 2 weight sections. The conductive particle was produced using the obtained polymer particle, it evaluated like the example 1 about this polymer particle and the conductive particle, and the result was shown in Table 1.

[0054] Instead of the example 9 polytetramethylene glycol diacrylate 15 weight section and the iso octyl acrylate 5 weight section, the polymer particle with a mean particle diameter of 5 micrometers was obtained for NK ester APG 700 like the example 7 except **** for 20 weight sections. The conductive particle was produced using the obtained polymer particle, it evaluated like the example 1 about this polymer particle and the conductive particle, and the result was shown in Table 1.

[0055] Instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of an example of comparison 1 polymer particle, and the isoamyl acrylate 20 weight section, except having used the divinylbenzene 100 weight section, like the example 1, the polymer particle and the conductive particle were obtained, and were evaluated like the example 1 about the polymer particle and the conductive particle which were obtained, and the result was shown in Table 1.

[0056] Although it carried out like the example 1 instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of the example duplex coalesce particle of a comparison, and the isoamyl acrylate 20 weight section except having used the iso octyl acrylate 100 weight section and the polymer particle was obtained, since it dissolved in the acetone in the washing phase, it was not able to evaluate.

[0057] Instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of an example of comparison 3 polymer particle, and the isoamyl acrylate 20 weight section, except having used the divinylbenzene 80 weight section and the trimethylolpropane triacrylate 20 weight section, like the example 1, the polymer particle and the conductive particle were obtained, and were evaluated like the example 1 about the polymer particle and the conductive particle which were obtained, and the result was shown in Table 1.

[0058] Although the polymer particle was obtained like the example 1 instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of an example of comparison 4 polymer particle, and the isoamyl acrylate 20 weight section except having used the 1 and 9-nonane diol diacrylate 100 weight section, many granule children had adhered to the front face, the conductive particle was produced using the obtained polymer particle, it evaluated like the example 1 about this profit **** polymer particle and the conductive particle, and the result was shown in Table 1.

[0059] Although it carried out like the example 1 instead of the polytetramethylene glycol diacrylate (PTMGA) 80 weight section in composition of an example of comparison 5 polymer particle, and the isoamyl acrylate 20 weight section except having used the light acrylate 14 EG-A(Kyoosha chemistry company make) 100 weight section and the polymer particle was obtained, since the used monomer was water solubility, it was not able to emulsify.

[0060] Instead of the example of comparison 6 polytetramethylene glycol diacrylate 15 weight section, and the iso octyl acrylate 5 weight section, except having used the divinylbenzene 20 weight section, like the example 7, the polymer particle and the conductive particle were obtained, and were evaluated like the example 1 about the polymer particle and the conductive particle which were obtained, and the result was shown in Table 1.

[0061] Instead of the example of comparison 7 polytetramethylene glycol diacrylate 15 weight section, and the iso octyl acrylate 5 weight section, except having used the 1 and 9-nonane diol diacrylate 20 weight section, like the example 7, the polymer particle and the conductive particle were obtained, and were evaluated like the example 1 about the polymer particle and the conductive particle which were obtained, and the result was shown in Table 1.

[0062]

[Table 1]

	K値 (kg/m ²)	回復率 (%)	破壊率 (%)	平均粒子径 (μm)	C値 (%)	メッキ 状態
1	210	62	40	5.2	4.2	良好
2	155	55	51	5.3	4.1	良好
3	221	62	65	5.4	4.3	良好
4	215	62	50	5.2	4.0	良好
5	27	66	破壊せず 細長形状のみ	5.3	4.1	良好
6	181	62	35	5.2	4.2	良好
7	220	61	48	5.1	5.9	良好
8	165	60	38	5.1	5.6	良好
9	25	65	破壊せず 細長形状のみ	5.0	5.7	良好
比較例 1	680	68	53	5.2	4.4	良好
比較例 2	—	—	—	—	—	—
3	690	58	55	5.2	4.2	良好
4	310	56	48	5.2	4.9	不良
5	—	—	—	—	—	—
6	590	58	54	5.1	5.8	良好
7	312	55	47	5.1	5.7	良好

[0063]

[Effect of the Invention] Since the polymer particles of this invention are 2 and 30% or more of compression-set recovery factors with a compressibility [when 10% of a particle diameter displaces] (10% K value) of ten to 250 kgf/mm, and 30% or more of destructive distortion When used as a spacer for liquid crystal display components When the orientation control film of a liquid crystal display component was damaged, and induction of the modulation of the orientation property of liquid crystal was carried out, or the quality of a display image is not reduced and it is used as a conductive particle it has the flexibility which does not damage a substrate and its wiring, and has moderate compression deformans and deformation recoverability, and in case it is arranged among substrates, such as a touch panel, even if it carries out the form of the particle very much for the improvement in a touch area, it has the connection resistance which destroyed and was excellent, and connection dependability.

[0064] Moreover, into this polymer particle, flexibility is given by containing the soft (Por) alkyl glycol radical of a principal chain, and further, since good resiliency is given by adjusting the

crosslinking density if needed, the polymer particle of this invention is suitably used as the spacer for liquid crystal displays, a conductive particle, etc.
[0065] In addition, the spacer for liquid crystal display components and the conductive particle for which it comes to use the above-mentioned polymer particle are also one of this inventions. Furthermore, it is suitably used for an electrical conducting material [in / the electroconductive glue for microelement mounting, anisotropic conductive adhesives, the conductive connection structure, etc. / in a conductive particle / the above-mentioned spacer for liquid crystal display components, and], respectively. [a liquid crystal display component]

[Translation done.]